

009091420

WPI Acc No: 1992-218843/ 199227

Modifying properties of textiles - by applying initiators and subjecting to physical process, pref. corona or low-temp. plasma treatment, opt. in presence of gas etc.

Patent Assignee: AMANN & SOEHNE (AMAN-N); AMANN & SOEHNE GMBH & CO (AMAN-N)

Inventor: GREIFENEDER K; TRUCKENMUELLER K

Number of Countries: 012 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 492649	A2	19920701	EP 91122294	A	19911227	199227 B
DE 4100785	A	19920702	DE 4100785	A	19910112	199228
DE 4100786	A	19920702	DE 4100786	A	19910112	199228
DE 4100787	A	19920716	DE 4100787	A	19910112	199230
CS 9104081	A2	19920916	CS 914081	A	19911227	199307
EP 492649	A3	19930519	EP 91122294	A	19911227	199403
EP 492649	B1	19960814	EP 91122294	A	19911227	199637
DE 59108085	G	19960919	DE 508085	A	19911227	199643
			EP 91122294	A	19911227	
DE 4100787	C2	19970528	DE 4100787	A	19910112	199726
DE 4100786	C2	19971127	DE 4100786	A	19910112	199751
DE 4100785	C2	19971127	DE 4100785	A	19910112	199751

Priority Applications (No Type Date): DE 4100787 A 19910112; DE 4041931 A 19901227; DE 4041932 A 19901227; DE 4100785 A 19910112; DE 4100786 A 19910112

Cited Patents: No-SR.Pub; DE 2025454; DE 2538092; FR 1265873; FR 1510883; EP 496117

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 492649 A2 G 13 D06M-010/04

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

DE 4100785 A 9 D06M-015/00

DE 4100786 A 13 D06M-015/00

DE 4100787 A 9 D06M-010/04

EP 492649 B1 G 8 D06M-010/10

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

DE 59108085 G D06M-010/10 Based on patent EP 492649

DE 4100787 C2 9 D06M-010/04

DE 4100786 C2 12 D06M-010/00

DE 4100785 C2 10 D06M-010/04

CS 9104081 A2 D06M-010/06

EP 492649 A3 D06M-010/04

Abstract (Basic): EP 492649 A

A process for modifying the properties of textiles, comprises applying to the textile substrate (I) initiator(s) (II) which decompose(s) into radicals and/or ions by physical treatment, carrying out such treatment simultaneously and/or subsequently, and reacting the resulting radicals and/or ions with (I) itself, a substance (III), applied thereto and/or a gas surrounding (I).

The gas is a reactive gas, pref. oxygen, N₂O, ozone, CO₂, ammonia, SO₂, SiCl₄, CCl₄, CF₃Cl, CF₄, CO, Me₃SiOSiMe₃ and/or hydrogen, an inert gas, pref. nobel gas(es) and/or nitrogen and/or a mixt. thereof; (III) is a radically- and/or ionically-polymerisable substance, pref. oligomerisable and/or polymerisable hydrocarbon or a copolymer, mixed polymer, oligomer or mixed oligomer thereof and/or a deriv. thereof, pref. based on acrylic acid and/or styrene and/or salts or derivs. thereof; (II) is a persulphate (esp. K and/or ammonium), a peroxide (esp. dibenzoyl or di-tert.-butyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide or cyclohexylsulphonylacetyl peroxide), an azo cpd. (esp. AIBN) and/or an initiator based on benzpinacol, di-isopropyl percarbonate and/or tert.-butyl peroctoate, or a redox system, esp. K persulphate/Na hyposulphite, H₂O₂/FeSO₄, cumene hydroperoxide/polyamine and/or benzoylperoxide/N-dimethylaniline; (I) is swollen with a swelling agent before and/or during application of (II); the physical treatment involves heating, irradiation with light or with alpha-, beta- or gamma-rays. USE/ADVANTAGE - The invention provides a simple process for modifying the properties of textiles, such as strength, hydrophilic/hydrophobic properties, wettability, dyeing propert

Dwg.0/1

Abstract (Equivalent): EP 492649 B

A method for the modification of the properties of a textile substrate according to which an initiator decomposing into radicals and/or ions by a physical treatment is applied to the textile substrate and the physical treatment is carried out, characterized in that a heap of textile substrate or a wound package is manufactured from the textile substrate, that the heap of textile substrate, respectively the wound package is superfused by a gaseous initiator or a solution, dispersion or emulsion of the initiator and that simultaneously and/or thereafter the physical treatment is carried out, and that the radicals and/or ions hereby generated are brought into reaction with the textile substrate itself, with a substance applied hereon and/or with a gas surrounding the textile substrate.



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 492 649 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.08.1996 Patentblatt 1996/33

(51) Int Cl. 6: **D06M 10/10, D06M 14/22**

(21) Anmeldenummer: **91122294.1**

(22) Anmeldetag: **27.12.1991**

(54) Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften eines textilen Substrates

Method of modifying the properties of a textile substrate

Procédé pour modifier les propriétés d'un substrat textile

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(72) Erfinder:

- Truckenmüller, Kurt
W-7100 Heilbronn (DE)
- Greifeneder, Karl
W-7100 Heilbronn (DE)

(30) Priorität: **27.12.1990 DE 4041932**
27.12.1990 DE 4041931
12.01.1991 DE 4100786
12.01.1991 DE 4100785
12.01.1991 DE 4100787

(74) Vertreter: **Fritzsche, Thomas M., Dr.**
Briener Strasse 52
80333 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.1992 Patentblatt 1992/27

(56) Entgegenhaltungen:

- | | |
|------------------------|------------------------|
| EP-A- 0 496 117 | DE-A- 2 025 454 |
| DE-A- 2 538 092 | FR-A- 1 265 873 |
| FR-A- 1 510 883 | |

(73) Patentinhaber: **Amann & Söhne GmbH & Co.**
D-74355 Bönnigheim (DE)

EP 0 492 649 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Änderung der Eigenschaften eines textilen Substrates mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

5 Um die Eigenschaften eines textilen Substrates, beispielsweise einer Faser, eines Nähgarnes, eines Flächengebildes, eines Verbundwerkstoffes o. dgl., zu verändern, bestehen mehrere Möglichkeiten. Handelt es sich bei dem textilen Substrat um ein synthetisches Polymeres, so kann schon bei der Herstellung des Polymeren die gewünschte Veränderung durch eine chemische Modifizierung der das Polymere bildenden Bausteine herbeigeführt werden. Die so hergestellten Fasern werden dann als modifizierte Fasern bezeichnet.

10 Durch physikalische oder chemische Behandlungen im Rahmen der Veredelung von textilen Substraten können ebenfalls deren Eigenschaften verändert werden. So lassen sich beispielsweise durch eine Chlorierung von Wollsubstraten die Filzneigung und das Schrumpfverhalten der Wollflächengebilde verringern. Bei Baumwollartikeln können die Endeigenschaften, wie beispielsweise das Bügel- oder Waschverhalten, dadurch verbessert werden, daß man auf die Baumwollartikel eine geeignete Ausrüstung appliziert. Bei synthetischen Garnen oder synthetischen Flächengebilden können durch thermische Behandlungen die Schrumpfeigenschaften dieser Substrate erheblich verändert werden.

15 Die DE 25 38 092 A1 beschreibt ein Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften eines textilen Substrates, wobei bei dem bekannten Verfahren auf das jeweils zu behandelnde Substrat ein Sensibilisator auf der Basis einer carbonylhaltigen Verbindung aufgetragen wird. Anschließend erfolgt eine UV-Bestrahlung, wobei der zuvor aufgetragene Sensibilisator bewirkt, daß die Wirkung der UV-Bestrahlung derart erhöht wird, daß die Bestrahlungszeit im Höchstfall wenige Minuten beträgt.

20 Aus der FR 15 10 883 A1 ist ein Verfahren zur Behandlung eines textilen Materials in einer ionisierenden Gasatmosphäre zu entnehmen, um hierdurch die Haftung des textilen Materials zu Gummi zu verbessern. Wie unschwer der einzigen Figur der FR 15 10 883 A1 zu entnehmen ist, erfolgt die Behandlung des textilen Materials in einer einlagigen Anordnung desselben.

25 Ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1 ist aus der DE 20 25 454 A1 bekannt. Dieses bekannte Verfahren, das jedoch stets keratinhaltige Fasersubstrate erfordert, sieht eine vorgeschaltete Reduktion sowie eine nachgeschaltete Oxidation des Fasersubstrates vor, wobei in der hierfür verwendeten oxidierenden Lösung ein Initiator enthalten ist, der freie Radikale offensichtlich nur in Gegenwart von Mercaptan freisetzt.

30 Die zuvor beschriebenen bekannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie einerseits nur sehr aufwendig durchzuführen sind und andererseits nur eine graduelle Veränderung der Eigenschaften der so behandelten textilen Substrate bewirken.

35 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, mit dem die Eigenschaften von textilen Substraten in einfacher Weise besonders vielfältig verändert werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften eines textilen Substrates sieht vor, daß man auf das textile Substrat einen Initiator, der durch eine physikalische Behandlung in Radikale und/oder Ionen zerfällt, aufbringt. Hierbei stellt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst aus dem textilen Substrat ein Haufwerk oder einen Wickelkörper her, durchströmt das Haufwerk bzw. den Wickelkörper mit einem gasförmigen Initiator oder einer Lösung, Dispersion oder Emulsion des Initiators und führt gleichzeitig und/oder anschließend die physikalische Behandlung durch, wobei die hierbei entstehenden Radikale und/oder Ionen mit dem textilen Substrat selbst, einer hierauf aufgetragenen Substanz und/oder mit einem das textile Substrat umgebenden Gas zur Reaktion bringt.

45 Das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So ist zunächst festzuhalten, daß das erfindungsgemäße Verfahren in besonders einfacher Weise eine chemische und/oder physikalische Veränderung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten textilen Substrates ermöglicht. Dies hängt damit zusammen, daß im einfachsten Fall lediglich der Initiator auf das als Wickelkörper oder Haufwerk aufgemachte textile Substrat aufgetragen wird und hiernach die physikalische Behandlung, die zur Erzeugung von Radikalen und/oder Ionen aus dem Initiator dient, durchgeführt werden muß, um so zu bewirken, daß das textile Substrat mit sich selbst oder mit mindestens einem, das textile Substrat umgebenden Gas zu reagieren. Diese Reaktion führt dann dazu, daß an den Stellen, an denen der Initiator auf das textile Substrat aufgetragen ist, beispielsweise Vernetzungsreaktionen der das textile Substrat bildenden Faserpolymere untereinander ablaufen. Hierdurch entstehen dann chemisch vernetzte Faserpolymere, die naturgemäß in ihren Eigenschaften, beispielsweise in ihrer Festigkeit, ihrer Hydrophilie, ihrer Hydrophobie oder ihrer Benetzbarkeit mit Wasser, völlig unterschiedlich sind von den entsprechenden Eigenschaften der Ausgangspolymeren. Ist dann bei einem derartigen Verfahren noch ein Gas, beispielsweise ein reaktionsfähiges Gas, anwesend, so bilden sich an den Stellen, an denen der Initiator aufgrund der physikalischen Behandlung zerfällt, reaktive Gruppen am und/oder im Faserpolymeren aus, die dann für weiterführende Reaktionen,

beispielsweise der chemischen Anbindung einer Ausrüstung oder eines Farbstoffes, verwendet werden können.

Wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die physikalische Behandlung des textilen Substrates derart durchgeführt, daß zuvor auf das textile Substrat eine Substanz, beispielsweise eine oligomerisierbare oder polymerisierbare Substanz, aufgetragen wird, so bewirkt das erfindungsgemäße Verfahren, daß diese Substanz aufgrund der Ausbildung der Radikale und/oder Ionen selbst oligomerisiert bzw. polymerisiert und/oder daß diese Substanz an das Faserpolymere chemisch und/oder physikalisch angebunden wird.

Eine geeignete Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Gases durchgeführt wird. Hierbei richtet sich die Auswahl des Gases bei dem erfindungsgemäßen Verfahren danach, welche Effekte durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht werden sollen. Ist es beispielsweise erwünscht, daß das erfindungsgemäße Verfahren ein Vernetzen der Faserpolymere, beispielsweise der Filamente eines Garnes, die das textile Substrat bilden, bewirken soll, so führt man die physikalische Behandlung, durch die sich aus dem Initiator die Radikale und/oder Ionen ausbilden, vorzugsweise in einem Inertgas oder einem Inertgasgemisch, beispielsweise aus einem Edelgas und/oder Stickstoff, durch. Durch Anwendung des Inertgases wird dann in der Regel verhindert, daß sich am Faserpolymeren reaktive Gruppen ausbilden. Sollen hingegen durch das erfindungsgemäße Verfahren reaktive Gruppen in den Bereichen des Faserpolymeren, in denen der Initiator zuvor aufgetragen wurde, erzeugt werden, so werden hierfür vorzugsweise reaktionsfähige Gase eingesetzt, wie insbesondere O₂, N₂O, O₃, CO₂, NH₃, SO₂, SiCl₄, CCl₄, CF₃Cl, CF₄, SF₆, CO und/oder H₂. Hierbei reagieren diese Gase, die als Einzelgase oder Gasgemische eingesetzt werden, entweder direkt unter Ausbildung der entsprechenden funktionellen Gruppen mit den bei der physikalischen Behandlung durch den Zerfall des Initiators erzeugten Radikalen bzw. Ionen, oder das entsprechend an das Faserpolymere chemisch gebundene Gas kann dann durch eine geeignete Nachbehandlung, so z.B. mit Wasser, Säuren oder Laugen, in die entsprechenden reaktiven (funktionellen) Gruppen umgewandelt werden.

Die Anzahl der Vernetzungspunkte bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten reaktiven Gruppen kann durch die Menge des aufgetragenen Initiators variiert werden.

Des Weiteren besteht zusätzlich bei den Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zu reaktiven Gruppen am Faserpolymeren führen, die Möglichkeit, die Menge der funktionellen (reaktiven) Gruppen zu steuern, daß man die Konzentration der zuvor genannten reaktionsfähigen Gase bei der physikalischen Behandlung variiert. Im einfachsten Fall wird dies dadurch erreicht, daß man die zuvor genannten reaktionsfähigen Gase mit einem geeigneten Inertgas, beispielsweise einem Edelgas, einem Edelgasgemisch und/oder Stickstoff, verdünnt.

Die zuvor beschriebene Ausbildung der funktionellen Gruppen der das textile Substrat bildenden Faserpolymeren bewirkt dann, daß abhängig von der Art der jeweiligen funktionellen Gruppe ein derartig behandeltes Material, insbesondere ein Polyestermaterial, besonders einfach mit kationischen oder anionischen Farbstoffen oder Reaktivfarbstoffen anfärbbar bzw. bedruckbar ist. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß durch Einführung derartiger funktioneller Gruppen, die recht schwer und aufwendig anfärbaren Aramidfasern oder Polyalkylenfasern, insbesondere Polypropylenfasern, nach einer entsprechenden Behandlung einfach und problemlos mit ionischen Farbstoffen oder Reaktivfarbstoffen anfärbbar waren. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß Ausrüstungen, die über entsprechende korrespondierende funktionelle Gruppen verfügen, chemisch (kovalent oder ionische Bindung) an die zuvor durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten funktionellen Gruppen des Faserpolymers angebunden werden konnten. Dies führt dann dazu, daß derartige Ausrüstungen dauerhaft und beständig an dem jeweiligen textilen Substrat fixiert sind, so daß auch beim späteren Gebrauch diese Ausrüstungen dauerhaft dem textilen Substrat die gewünschten Eigenschaftsänderungen verleihen. Bei Nähgarnen konnte festgestellt werden, daß ein derartig ausgerüstetes Nähgarn, bei dem die Ausrüstung chemisch an das Faserpolymere gebunden war, im Vergleich zu einem Nähgarn, bei dem die gleiche Ausrüstung chemisch nicht am Faserpolymeren angebunden war, ein wesentlich besseres Nährverhalten besitzen.

Eine andere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzeugung einer Ausrüstung auf dem textilen Substrat sieht vor, daß die physikalische Behandlung zur Zerstörung des Initiators in Gegenwart einer Substanz durchgeführt wird. Dies wiederum führt dazu, daß entweder die Substanz über die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Radikale und/oder Ionen an das Faserpolymere angebunden wird, die Substanz mit sich selbst oligomerisiert oder polymerisiert, ohne daß hierbei eine Anbindung ans Faserpolymere auftritt, oder daß die Substanz sowohl an das Faserpolymere angebunden wird als auch mit sich selbst oligomerisiert bzw. polymerisiert. Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Substanz ausgewählt, die radikalisch und/oder ionisch oligomerisierbar bzw. radikalisch und/oder ionisch polymerisierbar ist.

Die Auswahl der jeweils verwendeten oligomerisierbaren bzw. polymerisierbaren Substanzen richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach den jeweils gewünschten Eigenschaftsveränderungen.

So sieht eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß hier eine Substanz eingesetzt wird, die oligomerisierbare bzw. polymerisierbare Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffderivate umfaßt. Hierunter fallen beispielsweise Alkylene, insbesondere Ethylen, Propylen, Isobutylén, Butadien, Isoprène, Methylstyrole, Xylylene sowie Halogenderivate der zuvor genannten Verbindungen, insbesondere Vinylchlorid, Vinylidenchlorid; Te-

trafluorethylen, Trifluorethylene, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Pentafluorstyrol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat, und/oder Mischungen der zuvor genannten Verbindungen sowie insbesondere Mischungen aus Tetrafluorethylen/Perfluorpropylen, Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether, Tetrafluorethylen/Ethylen, Trifluorchloreythen/Ethylen und Hexafluorisobutylon/Vinylidenfluorid.

- 5 Zusätzlich oder anstelle der zuvor genannten Substanzen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren abhängig von den jeweils gewünschten Veränderungen der Eigenschaften auch solche Substanzen ausgewählt werden, die oligomerisierbare oder polymerisierbare Acrylsäure, Acrylsäuredervate und/oder Salze dieser Verbindungen umfassen. Hier sind insbesondere Methacrylate, Ethylacrylate, n-Butylacrylat, Iso-Butylacrylate, tert.-Butylacrylate, Hexylacrylate, 2-Ethylhexylacrylate und Laurylacrylate zu nennen. Ferner können diese Acrylate mit geeigneten Verbindungen, wie beispielsweise Methylmethacrylate, Ethylenmethacrylate, n-Butylmethacrylate, Acrylnitril, Styrol, 1,3-Butadien, Vinylacetat, Vinylpropinat, Vinylchlorid, Vinylidenechlorid, Vinylfluorid und/oder Vinylidenfluorid vermischt werden. Weiter kommen als Acrylsäuredervate die Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylamid und/oder Salze der zuvor genannten beiden Säuren in Frage.
- 10 Ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich eine dreidimensionale Vernetzung der auf das textile Substrat aufgetragenen Substanz erwünscht, so werden den zuvor genannten oligomerisierbaren bzw. polymerisierbaren Substanzen solche Produkte zugesetzt, die zusätzlich noch freie funktionelle Gruppen aufweisen. Insbesondere eignen sich hierfür carboxylgruppenhaltige Monomere, wie insbesondere Maleinsäure und/oder Itaconsäure; hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Propylenglykolmethacrylat und/oder Butandiolmonoacrylat; N-Hydroxymethyl-gruppenhaltige Monomere, wie insbesondere N-Hydroxymethylacrylamid und/oder N-Hydroxymethylmethacrylamid; und/oder sulfosäurehaltige Monomere, insbesondere 2-Acrylamino-2-Methylpropanulfonsäure. Als weitere, die Vernetzung ermöglichende Produkte sind entsprechende Ether, insbesondere Ethyldiglykolacrylat; Amine, insbesondere tert.-Butylaminomethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat und/oder Diethylaminoethylacrylat; Epoxide, insbesondere Glycidylmethacrylat; und/oder Halogen-Hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere 3-Chlor-2-Hydroxypropylacrylat, zu nennen. Selbstverständlich besteht jedoch auch die Möglichkeit, die zuvor genannten, funktionelle Gruppen aufweisende Produkte allein einzusetzen.
- 15
- 20
- 25

Weiterhin kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zu den zuvor genannten Substanzen oder an Stelle der zuvor genannten Substanzen solche Produkte in Frage, die Styrol und/oder Styrolderivate umfassen. Hier sind speziell neben dem bereits erwähnten Styrol bzw. Methylstyrol insbesondere die Mischungen von Styrol und/oder Methylstyrol mit Acrylnitril und/oder von Styrol und/oder Methylstyrol mit Butadien zu nennen.

Ebenso können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Substanzen ausgewählt werden, die siliciumorganische Verbindungen aufweisen. Hierbei handelt es sich dann vorzugsweise um Silicone, die am Siliciumatom entsprechend eine oder mehrere organische Reste aufweisen, die radikalisch und/oder ionisch olygomerisierbar bzw. polymerisierbar sind. Hierfür kommen insbesondere solche organischen Reste in Frage, die endständige C-C-Doppelbindungen aufweisen.

Die Auftragsmenge der zuvor genannten Substanzen variiert abhängig von den gewünschten Veränderungen der Eigenschaften. Üblicherweise liegt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Auftragsmenge der zuvor genannten Substanzen zwischen etwa 0,01 Gew.% bis etwa 20 Gew.%, insbesondere zwischen 0,5 Gew.% bis 10 Gew.% (Masse der oligomerisierbar bzw. polymerisierbaren Substanz : Masse des textilen Substrates).

Ist durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Veränderung der Eigenschaften eines Nähgarnes beabsichtigt, das eine verbesserte Abriebfestigkeit gegenüber einer mechanischen Beanspruchung besitzen soll, so hat die Schichtdicke neben der Auswahl der ausgewählten Substanz einen entscheidenden Einfluß auf die Beständigkeit des Nähgarnes gegenüber der mechanischen Beanspruchung bei der Verarbeitung. Insbesondere wird dann dabei die Auftragsmenge derart variiert, daß das fertig ausgerüstete Nähgarn auf seiner Oberfläche eine flüssige oder feste, nahezu vollständig oder vollständig durchgehende Substanzschicht aufweist, deren Dicke zwischen etwa 100 nm und 0,1 nm, insbesondere zwischen 20 nm und 2 nm, variiert.

Bezüglich der Auswahl des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Initiators ist allgemein festzuhalten, daß hier grundsätzlich nur solche Initiatoren ausgewählt werden, die unter den jeweils ausgewählten Bedingungen der physikalischen Behandlung auch tatsächlich in Radiikale und/oder Ionen zerfallen. Weiterhin ist als wichtiges Auswahlkriterium für den Initiator anzusehen, daß der durch die physikalische Behandlung herbeigeführte Zerfall des Initiators unter solchen Bedingungen abläuft, bei denen die das textile Substrat bildenden Faserpolymere unverändert bleiben, so daß die gewünschte Eigenschaftsveränderungen nicht durch die physikalische Behandlung als solche sondern ausschließlich durch den Zerfall des Initiators und der sich hieran anschließenden Folgereaktionen herbeigeführt werden. Unter den Begriff Initiator fallen im Rahmen dieser Anmeldung auch Gemische, die mehrere Initiatoren enthalten.

Bevorzugte Initiatoren, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren allein oder in Mischung eingesetzt werden, sind Initiatoren auf der Basis eines Persulfates, vorzugsweise Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat; Initiatoren auf der Basis eines Peroxids, insbesondere Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert-Butylper-

oxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid; Initiatoren auf der Basis einer Azoerbindung, insbesondere Azodiisobuttersäuredinitril, und/oder 4,4'-Azo-bis-(4-Cyanpentansäurechlorid). Ebenso können solche Initiatoren eingesetzt werden, die auf der Basis von Benzpinakol, Diisopropylpercarbonat und/oder Butylperoatoat aufgebaut sind.

5 Besonders geeignet ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wenn hier als Initiator Redoxsysteme eingesetzt werden. Diese Redoxsysteme liefern bei der physikalischen Behandlung eine besonders hohe Ausbeute der hierdurch erzeugten Radikale bzw. Ionen. Insbesondere werden als Redoxsysteme Kaliumpersulfat und/oder Ammoniumpersulfat/ Natriumhyposulfit; Wasserstoffperoxid/Eisen-II-Sulfat; Cumolhydroperoxid/Polyamin und/oder Benzoylperoxid/N-Dimethylanilin eingesetzt.

10 Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man das textile Substrat vor und/oder bei dem Auftragen des Initiators durch Zugabe eines Quellmittels quillt. Derartige materialspezifische und dem Fachmann für das jeweilige Substrat insbesondere aus den Färbeverfahren bekannte Quellmittel, wie beispielsweise für cellulosehaltige Substrate Lauge oder für polyester- oder polyamidhaltige Substrate aromatische Kohlenwasserstoffe, bewirken, daß der Initiator nicht nur an der Oberfläche des Substrates ad- bzw. absorbiert wird, sondern auch insbesondere in die amorphen Bereiche des Substrates eindiffundieren kann, so daß die entsprechende Radikal- und/15 oder Ionen-Bildung auch im Faserinneren abläuft.

15 Um die zuvor beschriebene Ad- bzw. Absorption des Initiators an dem jeweiligen textilen Substrat vorzunehmen, bestehen zwei Möglichkeiten. Bei solchen Initiatoren, die ohne Zersetzung in den Gaszustand überführbar sind, kann die Aufbringung des Initiators auf das textile Substrat dadurch erfolgen, daß man das als Haufwerk oder Wickelkörper vorliegende textile Substrat mit dem gasförmigen Initiator für eine vorgegebene Zeit anströmt bzw. durchströmt. Hierbei bietet es sich an, das textile Substrat für eine vorgegebene Zeit, insbesondere zwischen zwei Minuten und dreißig Minuten, mit dem gasförmigen Initiator zu durchströmen.

20 Ist hingegen der jeweils ausgewählte Initiator nicht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand zu überführen, so wird eine entsprechende Lösung, Dispersion oder Emulsion, vorzugsweise in Wasser oder in einem Lösungsmittel, insbesondere in einem niedrig siedenden Lösungsmittel, hergestellt. Anschließend wird der Wickelkörper bzw. das Haufwerk mit dieser Lösung, Dispersion oder Emulsion durchströmt, wobei, die vorstehend genannte vorgegebene Zeit bevorzugt wird.

25 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Zerstörung des Initiators erforderliche physikalische Behandlung kann abhängig von dem eingesetzten Initiator eine thermische Behandlung, eine Bestrahlung mit Licht, insbesondere mit UV-Licht, eine α , β , oder γ Bestrahlung oder eine Behandlung in einem elektrischen Feld sein.

30 Eine besonders geeignete Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß die physikalische Behandlung eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung ist. Allgemein richten sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Bedingungen bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung, so z.B. der Druck, die Leistung, die Frequenz, die Verweilzeit, die Leistungsdichte und das eingesetzte Gas bzw. die verwendete Substanz, nach dem jeweils ausgewählten Initiator, dem Material des jeweils zu behandelnden textilen Substrates und den gewünschten Eigenschaftsveränderungen.

35 Üblicherweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einem Vakuum zwischen 5 Pa und 500 Pa durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse in bezug auf die Ausbeute erzielt man, wenn man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einem Vakuum zwischen 20 Pa und 300 Pa, vorzugsweise zwischen 70 Pa und 200 Pa, ausführt.

40 Eine weitere Ausführungsform des zuvor beschriebenen Verfahrens sieht vor, daß man bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung während einer ersten Behandlungsperiode ein Vakuum zwischen 5 Pa und 120 Pa, vorzugsweise zwischen etwa 20 Pa und 120 Pa, und während einer sich hieran anschließenden zweiten Behandlungsperiode ein Vakuum zwischen 80 Pa und 250 Pa, vorzugsweise zwischen 100 Pa und 200 Pa, einstellt. Hierdurch wird insbesondere erreicht, daß der Wickelkörper bzw. das Haufwerk besonders gut und gleichmäßig mit einem reaktionsfähigen Gas oder einem Inertgas durchströmt wird, was folglich die Gleichmäßigkeit der Erzeugung der Radikale bzw. Ionen besonders sicherstellt. Insbesondere in den Fällen, in denen sich eine erste Behandlungsperiode unmittelbar an eine zweite Behandlungsperiode anschließt, und vor allen Dingen dann, wenn man die erste und zweite Behandlungsperiode mehrfach abwechselnd unmittelbar hintereinander wiederholt, wird der Wickelkörper bzw. das Haufwerk besonders gut durchströmt, so daß Ungleichmäßigkeiten über die Dicke des Wickelkörpers bzw. des Haufwerkes gesehen völlig ausgeschlossen sind.

45 Bei der zuvor beschriebenen Verfahrensweise, bei der zwei aufeinanderfolgende Behandlungsperioden bei einem unterschiedlichen Vakuum durchgeführt werden, kann man den Übergang von der ersten Behandlungsperiode zur zweiten Behandlungsperiode und von der zweiten Behandlungsperiode zur ersten Behandlungsperiode derart gestalten, daß man das Vakuum in jeder Behandlungsperiode schlagartig einstellt. Eine besonders schonende Behandlung des Wickelkörpers bzw. des Haufwerkes ermöglicht jedoch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem das Vakuum in der ersten Behandlungsperiode kontinuierlich in das Vakuum der zweiten Behandlungsperiode und das Vakuum in der zweiten Behandlungsperiode kontinuierlich in das Vakuum der ersten Behandlungsperiode überführt wird, so daß der Druck während der gesamten Behandlung sinusförmig erhöht bzw. abgesenkt wird.

Bezüglich der Verweilzeit bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung ist festzuhalten, daß diese pro Behandlungsperiode jeweils zwischen 10 Sekunden und 160 Sekunden, vorzugsweise zwischen 20 Sekunden und 60 Sekunden, variiert.

Um unerwünschte und unkontrollierte Nebeneffekte, hervorgerufen durch Fremdgase, bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung zu verhindern, empfiehlt es sich, zu Beginn der Niedertemperatur-Plasmabehandlung ein Vakuum bei einem Druck einzustellen, der geringer ist als der Druck während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung. Anschließend führt man, falls erwünscht, ein entsprechendes Gas (reaktionsfähiges Gas und/oder Inertgas) so lange zu, bis der erwünschte Druck für die Niedertemperatur-Plasmabehandlung erreicht ist.

Üblicherweise beträgt die Frequenz bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung zwischen 1 MHz und 20 MHz, wobei vorzugsweise die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Frequenz von 13,56 MHz durchgeführt wird.

Darüber hinaus kann man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Niedertemperatur-Plasmabehandlung, die zur Zerstörung des Initiators und damit zur Ausbildung der Radikale und/oder Ionen führt, auch bei einer Frequenz von 27,12, 40,68 und/oder 81,36 MHz durchführen, wobei es jedoch auch möglich ist, während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung die Frequenzen in dem zuvor genannten Bereich zu ändern bzw. auf unterschiedliche Werte im Rahmen der zuvor genannten Werte einzustellen.

Die Leistung, die bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung angewendet wird, variiert zwischen 200 Watt und 600 Watt.

Die Leistungsdichte variiert bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung zwischen 2 W/dm³ und 25 W/dm³, wobei sich die Volumenangaben auf das Volumen des jeweils verwendeten Autoklaven beziehen. Vorzugsweise wird jedoch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei einer Leistungsdichte zwischen 8 W/dm³ und 14 W/dm³, insbesondere bei 12,5 W/dm³, gearbeitet.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch mit einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung, die bei einer Frequenz von 2,45 GHz, bei einem Druck zwischen 10⁻¹ Pa und 1.000 Pa, vorzugsweise zwischen 70 Pa und 120 Pa, und bei einer Leistungsdichte zwischen 0,1 W/dm³ und 5 W/dm³, vorzugsweise zwischen 1,5 W/dm³ und 3 W/dm³, durchgeführt wird.

Eine andere, ebenfalls bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man als physikalische Behandlung, die zu einer Zerstörung des Initiators und zur Ausbildung der Radikale und/oder Ionen führt, eine Corona-Behandlung auswählt.

Vorzugsweise wird diese Corona-Behandlung bei einem Druck durchgeführt, der bei dem Normaldruck und/oder der geringfügig oberhalb und/oder geringfügig unterhalb des Normaldruckes liegt. Somit wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Corona-Behandlung bei einem Druck zwischen 86,659 x 10³ Pa und 133,32 x 10³ Pa, vorzugsweise bei einem Druck zwischen 93,325 x 10³ Pa und 113,324 x 10³ Pa, durchgeführt.

Besonders gute Ergebnisse in bezug auf den Zerfall des Initiators erzielt man dann, wenn man bei der Corona-Behandlung während einer ersten Behandlungsperiode einen Druck zwischen 86,659 x 10³ Pa und 99,99 x 10³ Pa und während einer zweiten Behandlungsperiode einen Druck zwischen 99,99 x 10³ Pa und 133,32 x 10³ Pa einstellt. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß durch den Druckwechsel der Wickelkörper bzw. das Haufwerk besonders gut und gleichmäßig durchströmt wird. Folglich hat man dadurch eine gleichmäßige Verteilung der zur Reaktion gebrachten Systeme, so daß die durch das erfindungsgemäße Verfahren herbeigeführten Eigenschaftsveränderungen ebenfalls besonders gleichmäßig sind. Insbesonders schließt sich bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform die erste Behandlungsperiode unmittelbar an die zweite Behandlungsperiode an, wobei es sich empfiehlt, diesen Behandlungszyklus, bestehend aus erster und zweiter Behandlungsperiode, mehrfach abwechselnd zu wiederholen.

Wie bereits zuvor bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung beschrieben wurde, kann man den Druckwechsel zwischen der ersten und zweiten Behandlungsperiode auch bei der Corona-Behandlung abrupt durchführen. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, daß sich bei dem abrupten Druckwechsel der Wickelkörper bzw. das Haufwerk in unerwünschter Weise verlegt, so daß insbesondere bei relativ weichen Wickelkörpern bzw. weich gepackten Haufwerken, d.h. solchen Wickelkörpern bzw. Haufwerken, bei denen die Shore-Härte gering ist, beim Übergang von der ersten Behandlungsperiode zur zweiten Behandlungsperiode eine kontinuierliche Druckerhöhung und beim Übergang von der zweiten Behandlungsperiode in die erste Behandlungsperiode eine kontinuierliche Druckabsenkung durchgeführt wird. Diese Druckänderung wird dann vorzugsweise sinusförmig ausgeführt, wobei für die erste und zweite Periode jeweils Behandlungszeiten zwischen 10 Sekunden und 160 Sekunden, insbesondere zwischen 20 Sekunden und 60 Sekunden, ausgewählt werden.

Um bei der Corona-Behandlung unerwünschte Fremdeinflüsse, wie beispielsweise von der Luftfeuchtigkeit oder dem textilen Substrat stammender Wasserdampf oder Staubpartikel, die zu einer unkontrollierten, nicht reproduzierbaren Corona-Entladung und somit zu einer unkontrollierten Zerstörung des Initiators führen können, auszuschalten, empfiehlt es sich, vor Beginn der Corona-Behandlung einen Druck einzustellen, der geringer ist als der Druck während der Corona-Behandlung. Anschließend wird eine definierte Menge eines Gases (reaktionsfähiges Gas und/oder Inertgas) zur Einstellung des erforderlichen Behandlungsdruckes zugeführt. Hierbei wird vorzugsweise der für die Corona-Behandlung eingesetzte Autoklave auf einen Druck zwischen 1.000 Pa und 10.000 Pa evakuiert, so daß anschließend

das jeweilige Gas und ggf. die mit Substanz angereicherte Flüssigkeit, das bzw. die den Wickelkörper bzw. das Haufwerk durchströmt, zugeführt werden kann, um so den Druck im Autoklaven auf einen Wert zwischen $86,659 \times 10^3$ Pa und $133,32 \times 10^3$ Pa einzustellen.

Die bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung eingesetzten Gase sind bereits vorstehend ausführlich beschrieben worden.

Die Gesamtbehandlungszeit bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung beträgt abhängig von den gewünschten Eigenschaftsveränderungen, den eingestellten Leistungsdichten, den ausgewählten Initiatoren und dem jeweiligen textilen Substrat zwischen etwa zwei Minuten und etwa dreißig Minuten, vorzugsweise zwischen etwa fünf Minuten und etwa zwanzig Minuten.

Wie bereits vorstehend erwähnt ist, erzielt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dann besonders gute Ergebnisse, wenn man das textile Substrat als Haufwerk oder als Wickelkörper aufmacht und ausschließend eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung durchführt, da es hierfür nicht erforderlich ist, das jeweils zu behandelnde textile Substrat innerhalb der für die Niedertemperatur-Plasmabehandlung erforderlichen Vakuumkammer umzuwickeln, so daß die ansonsten erforderlichen technischen Einrichtungen dabei entfallen können. Überraschend konnte bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens festgestellt werden, daß die erzielten Veränderungen sowohl über die Länge des jeweils behandelten textilen Substrates als auch über dessen Dicke bzw. über den Umfang gesehen sehr gleichmäßig waren. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nur an den Stellen, an denen der Initiator vom textilen Substrat ad- bzw. absorbiert ist, durch die physikalische Behandlung Radikale bzw. Ionen gebildet werden, so daß das eigentliche Garnpolymere an den Stellen, an denen kein Initiator ad- bzw. absorbiert ist, weitestgehend unverändert bleibt.

Wird das textile Substrat als Wickelkörper aufgemacht und einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung unterworfen, so empfiehlt es sich, hier einen perforierten zylindrischen Wickelkörper insbesondere eine perforierte Metallhülse, auszuwählen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die insbesondere zur Einführung von funktionellen (reaktionsfähigen) Gruppen im Garnpolymeren dient, sieht vor, daß das textile Substrat als Haufwerk, nachdem zuvor der Initiator aufgebracht wurde, einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung unterworfen wird. Hierbei wird zusätzlich dieses Haufwerk von einem Inertgas durchströmt bzw. angeströmt. Dieses Inertgas bewirkt, daß im Bereich, in dem Initiator am textilen Substrat ad- bzw. absorbiert ist, entsprechende Radikale bzw. Ionen ausgebildet werden. Im Anschluß hieran kann sich dann eine entsprechende Umsetzung mit solchen Verbindungen, wie beispielsweise Sauerstoff, Ammoniak, Kohlendioxid oder Schwefeldioxid, anschließen, die dann durch eine einfache chemische Umsetzung, beispielsweise durch eine Behandlung mit Wasser, Säuren oder Laugen, in die entsprechenden funktionellen Gruppen umwandelbar sind. Diese funktionellen Gruppen werden dann zusätzlich am Faserpolymeren ausgebildet und können zur Anbindung von Farbstoffen oder anderen Substanzen, wie beispielsweise herkömmliche Ausrüstungen, dienen. Als Inertgas bzw. Inertgasgemische kommen hierfür vorzugsweise Edelgase und/oder Stickstoff in Frage.

Um die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielten Veränderungen der Eigenschaften besonders gleichmäßig zu gestalten, empfiehlt es sich, insbesondere auch bei sehr dichten Wickelkörpern bzw. Haufwerken, abwechselnd den Wickelkörper bzw. das Haufwerk von innen nach außen und von außen nach innen mit dem Gas (reaktionsfähigem Gas, Inertgas) zu durchströmen.

Grundsätzlich lassen sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als textiles Substrat jedes beliebige Ausgangsmaterial, wie beispielsweise Polyamid-, Polyester-, Polypropylen-, Nomex-, Glas-, Polyacrylnitril-, Kohlenstoff- und/oder keramische Fasern, jeweils allein oder in Mischung mit anderen Synthese- und/oder Naturfasern, einsetzen. Ebenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren auch erfolgreich bei Naturfasern, wie beispielsweise Wolle, Baumwolle, Jute, o. dgl., angewendet werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das erfindungsgemäße Verfahren bei Nähgarnen verwendet wird. Hier konnte festgestellt werden, daß Nähgarne, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt und insbesondere mit den zuvor genannten Substanzen ausgerüstet waren, ein wesentlich besseres Nährverhalten, das sich in einer entsprechend verringerten Gambruchhäufigkeit sowie in einer höheren Knopflochzahl ausdrückte, aufweisen. Auch konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren die Anfärbbarkeit von schwer anfärbbaren Nähgarnen, beispielsweise solchen Garnen, die Aramidfasern, Nomexfasern, und/oder Polyalkylenfasern, insbesondere Polypropylenfasern, aufweisen, erheblich verbessert werden, zumal derartige Nähgarne dann abhängig von den jeweils durch das erfindungsgemäße Verfahren eingeführten funktionellen Gruppen mit basischen Farbstoffen, Säurenfarbstoffen und/oder Reaktivfarbstoffen anfärbbar waren.

Hierbei weisen die zuvor genannten Nähgarne die üblichen Nähgarnkonstruktionen auf, d.h. es handelte sich somit um Coregarne, Multifilamentgarne oder Filament/Fasergarne, die ggf. verzwirnt waren.

Des Weiteren können diese Nähgarne die an sich bekannte Konstruktion eines verwirbelten Garnes oder eines umspinnenden Garnes aufweisen, wobei der Titer der zuvor genannten Nähgarne in der Größenordnung zwischen 50 dtex x 2 (Gesamttiter 100 dtex) und 1.200 dtex x 3 (Gesamttiter 3.600 dtex) liegt.

EP 0 492 649 B1

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.
Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

5

Ein Polyestergewebe mit einer Breite von 10 cm und einem Flächengewicht von 140 g/m² wurde auf eine perforierte Hülse mit einer Wickelhöhe von 3 cm aufgewickelt. Anschließend wurde der Wickelkörper in eine übliche Laborfärbeanlage eingesetzt und dort mit einer alkoholischen Lösung (Ethanol) von 50 g Benzoylperoxid bei 20 °C während zehn Minuten durchströmt.

10

Nach schonender Trocknung wurde der Wickelkörper entnommen und in eine Vakuumkammer eingebracht, und dort einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung unterworfen. Hierbei waren die Bedingungen während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung wie folgt:

15

Druck vor der Niedertemperatur-Plasmabehandlung:	5 Pa
Druck während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung:	Abbildung 1
Frequenz:	13,56 MHz
Leistungsdichte:	8 W/dm ³
Dauer der ersten und zweiten Behandlungsperiode:	jeweils 40 Sek.
Gesamtbehandlungsdauer:	10 Minuten
Gas:	Sauerstoff

20

Anschließend wurde der so behandelte Wickelkörper auf der Laborfärbbeanlage mit Wasser durchströmt und danach in üblicher Weise mit einem herkömmlichen Reaktivfarbstoff (Levafix 2%) gefärbt.

25

Die so erstellte Färbung wurde farbmetrisch beurteilt, wobei jeweils Proben aus der unteren Wickellage, der mittleren Wickellage und der oberen Wickellage (äußere Wickellage) entnommen wurden. Hier konnte festgestellt werden, daß sowohl visuell als auch farbmetrisch weder Farbtiefe- noch Farbonunterschiede vorhanden waren.

Ferner wurden die Reibechtheit, die Wasserechtheit (schwere Beanspruchung), die Schweißechtheit und die Waschechtheit gemessen. Keine dieser Echtheiten war zu beanstanden.

30

Beispiel 2

35

Ein Nähgarn Nr 25 x aus Aramidfaser wurde auf einer 1 kg Spule aufgewickelt und in einer Laborfärbbeanlage mit einer 5 %igen Wasserstoffperoxidlösung (30 % Wasserstoffperoxid) bei 25 °C während zehn Minuten behandelt.

40

Anschließend wurde die so behandelte Spule mechanisch entwässert und hiernach schonend getrocknet.

Danach wurde die Spule in einen Autoklaven eingebracht und dort einer Niedertemperatur-Plasmabehandlung unter den folgenden Bedingungen unterworfen:

45

Druck vor der Niedertemperatur-Plasmabehandlung:	5 Pa
Druckverlauf während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung:	Abbildung 1
Frequenz:	13,5 NHZ
Leistungsdichte:	15 W/dm ³
Dauer der ersten und zweiten Behandlungsperiode:	jeweils 40 Sek.
Gesamtbehandlungsdauer:	25 Minuten
Gas:	Ammoniak

50

Anschließend wurde die Garnspule aus dem Autoklaven entnommen und in die Laborfärbbeanlage überführt. Dort erfolgte zunächst eine Durchströmung des Materials während 2 Minuten bei Raumtemperatur mit Wasser. Hiernach wurde eine konventionelle Färbung mit einem Säurefarbstoff (2 % eines handelsüblichen Säurefarbstoffes) durchgeführt.

Von der Spule wurden jeweils Proben aus der inneren Lage, der mittleren Lage und der äußeren Lage entnommen und die Färbung zunächst visuell und farbmetrisch beurteilt. Hierbei konnten keine Farbton- bzw. Farbtiefeunterschiede festgestellt werden.

55

Weiterhin wurden bei den zuvor genannten drei Lagen vergleichende Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt, wobei keine Unterschiede in den Festigkeiten zwischen den einzelnen Lagen bestanden. Die Festigkeit nach der Niedertemperatur-Plasmabehandlung und der anschließenden Färbung betrug 95 % der Festigkeit des Ausgangsmaterials.

Auch die im Beispiel 1 genannten Echtheiten wurden von den nach Beispiel 2 behandelten Nähgarnen bestimmt. Hierbei waren diese Echtheiten ebenfalls zufriedenstellend.

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Veränderung der Eigenschaften eines textilen Substrates, bei dem man auf das textile Substrat einen Initiator, der durch eine physikalische Behandlung in Radikale und/oder Ionen zerfällt, aufbringt und die physikalische Behandlung durchführt, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem textilen Substrat ein Haufwerk oder einen Wickelkörper herstellt, daß man das Haufwerk bzw. den Wickelkörper mit einem gasförmigen Initiator oder einer Lösung, Dispersion oder Emulsion des Initiators durchströmt und daß man gleichzeitig und/oder anschließend die physikalische Behandlung durchführt und die hierbei entstehenden Radikale und/oder Ionen mit dem textilen Substrat selbst, einer hierauf aufgetragenen Substanz und/oder mit einem das textile Substrat umgebenden Gas zur Reaktion bringt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das textile Substrat mit mindestens einem das textile Substrat umgebenden reaktionsfähigen Gas, vorzugsweise O₂, N₂O, O₃, CO₂, NH₃, SO₂, SiCl₄, CCl₄, CF₃Cl, CF₄, CO, Hexamethyldisiloxan und/oder H₂, zur Reaktion bringt oder das textile Substrat mit einem Inertgas, vorzugsweise mindestens einem Edelgas und/oder Stickstoff, und/oder einem Gemisch der zuvor genannten Gase in Kontakt bringt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Substanz mindestens eine radikalisch und/oder ionisch oligomerisierbare bzw. radikalisch und/oder ionisch polymerisierbare Substanz auf das textile Substrat aufbringt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Substanz aufbringt, die oligomerisierbare und/oder polymerisierbare Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoff-Copolymerisate, Kohlenwasserstoff-Oligomersate, Kohlenwasserstoff-Mischoligomerisate, Kohlenwasserstoff-Mischpolymerisate und/oder Derivate hiervon umfaßt.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine solche Substanz auswählt, die oligomerisierbare und/oder polymerisierbare Verbindungen der Acrylsäure, Acrylsäure-Cooligomerisate, Acrylsäure-Copolymerisate, Acrylsäure-Mischoligomerisate, Acrylsäure-Mischpolymerisate und/oder Salze und/oder Derivate hiervon umfaßt.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Substanz auswählt, die oligomerisierbare und/oder polymerisierbare Verbindungen von Styrol, seinen Derivaten, Styrol-Cooligomerisate, Styrol-Copolymerisate, Styrol-Mischoligomerisate, Styrol-Mischpolymerisate und/oder Salze und/oder Derivate hiervon umfaßt.
- 40 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Initiator auf der Basis eines Persulfates, insbesondere Kaliumpersulfat und/oder Ammoniumpersulfat, eines Peroxids, insbesondere Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert-Butylperoxid, Cyclohexylsulfonylacetyleperoxid, einer Azoverbindung, insbesondere Azodiisobuttersäuredinitril, und/oder einen Initiator auf der Basis von Benzpinakol, Diisopropylpercarbonat und/oder tert.-Butylperoctoat auswählt.
- 45 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Initiator ein Redoxsystem, insbesondere Kaliumpersulfat/Natriumhyposulfit, Wasserstoffperoxid/Eisen-II-Sulfat, Cumolhydroperoxid/Polyamin und/oder Benzoylperoxid/N-Dimethylanilin, einsetzt.
- 50 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das textile Substrat vor und/oder während des Auftragens des Initiators durch Aufbringen eines Quellmittels quillt.
- 55 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als physikalische Behandlung eine thermische Behandlung, eine Bestrahlung mit Licht, eine α, β, γ-Bestrahlung und/oder eine Behandlung in einem elektrischen Feld auswählt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung als

physikalische Behandlung durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einem Druck zwischen 5 Pa und 500 Pa durchführt.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einem Druck zwischen 20 Pa und 300 Pa, vorzugsweise zwischen 70 Pa und 200 Pa, ausführt.

- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Niedertemperatur-Plasmabehandlung während einer ersten Behandlungsperiode einen Druck zwischen etwa 5 Pa und etwa 120 Pa, vorzugsweise zwischen etwa 20 Pa und etwa 120 Pa, und während einer sich hieran anschließenden zweiten Behandlungsperiode einen Druck zwischen etwa 80 Pa und etwa 250 Pa, vorzugsweise etwa 100 Pa und etwa 200 Pa, einstellt.

- 15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Behandlungsperiode unmittelbar an die zweite Behandlungsperiode anschließt.

- 20 16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste und zweite Behandlungsperiode mehrfach abwechselnd wiederholt.

- 25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Übergang von der ersten Behandlungsperiode in die zweite Behandlungsperiode und beim Übergang von der zweiten Behandlungsperiode in die erste Behandlungsperiode den Druck kontinuierlich erhöht bzw. absenkt.

- 30 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man für die erste und zweite Behandlungsperiode jeweils eine Zeit zwischen 10 Sekunden und 160 Sekunden, vorzugsweise zwischen 20 Sekunden und 60 Sekunden, auswählt.

- 35 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn der Niedertemperatur-Plasmabehandlung einen Druck einstellt, der geringer ist als der Druck während der Niedertemperatur-Plasmabehandlung, und daß man anschließend ein Gas, insbesondere ein reaktionsfähiges Gas und/oder ein Inertgas, bis zum Erreichen des erforderlichen Behandlungsdruckes zufügt.

- 40 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Frequenz zwischen 1 MHz und 20 MHz, vorzugsweise bei 13,56 MHz, durchführt.

- 45 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Frequenz von 27,12, 40,68 und/oder 81,36 MHz durchführt.

- 50 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Leistung zwischen 200 W und 600 W durchführt.

- 55 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Leistungsdichte zwischen 2 W/dm³ und 25 W/dm³, vorzugsweise zwischen 8 W/dm³ und 14 W/dm³, durchführt.

- 60 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bei einer Frequenz von 2,45 GHz, bei einem Druck zwischen 10⁻¹ bis 1.000 Pa, vorzugsweise zwischen 70 Pa und 120 Pa, und bei einer Leistungsdichte zwischen 0,1 W/dm³ und 5 W/dm³, vorzugsweise zwischen 1,5 W/dm³ und 3 W/dm³, durchführt.

- 65 25. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als physikalische Behandlung eine Corona-Behandlung durchführt.

- 70 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Corona-Behandlung bei einem Druck zwischen 86,659 x 10³ Pa und 133,32 x 10³ Pa, vorzugsweise bei einem Druck zwischen 33,325 x 10³ Pa und 113,324 x 10³ Pa, durchführt.

EP 0 492 649 B1

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Corona-Behandlung während einer ersten Behandlungsperiode einen Druck zwischen $86,659 \times 10^3$ Pa und $99,99 \times 10^3$ Pa und während einer zweiten Behandlungsperiode einen Druck zwischen $99,99 \times 10^3$ Pa und $113,324 \times 10^3$ Pa einstellt.
- 5 28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste Behandlungsperiode unmittelbar an die zweite Behandlungsperiode anschließt.
29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste und die zweite Behandlungsperiode mehrfach abwechselnd wiederholt.
- 10 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Übergang von der ersten Behandlungsperiode in die zweite Behandlungsperiode und beim Übergang von der zweiten Behandlungsperiode in die erste Behandlungsperiode den Druck kontinuierlich erhöht bzw. absenkt.
- 15 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß man für die erste und zweite Behandlungsperiode jeweils eine Zeit zwischen 10 Sekunden und 160 Sekunden, vorzugsweise zwischen 20 Sekunden und 60 Sekunden, auswählt.
- 20 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß man vor Beginn der Corona-Behandlung einen Druck einstellt, der geringer ist als der Druck während der Corona-Behandlung, und daß man anschließend ein Gas bis zum Erreichen des erforderlichen Behandlungsdruckes zuführt.
- 25 33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Corona-Behandlung einen Druck zwischen 1.000 Pa und 10.000 Pa einstellt.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung zwischen zwei Minuten und dreißig Minuten durchführt.
- 30 35. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das textile Substrat auf eine perforierte Hülse, vorzugsweise eine perforierte Metallhülse, aufwickelt.
36. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Haufwerk bzw. den Wickelkörper abwechselnd von außen nach innen und von innen nach außen mit einem reaktionsfähigen Gas und/oder einem Inertgas durchströmt.
- 35 37. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß man bei und/oder nach der Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung den Wickelkörper mit gasförmigem Sauerstoff, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und/oder Ammoniak und anschließend mit Wasser durchströmt und das so behandelte Material mit Säurefarbstoffen, basischen Farbstoffen oder Reaktivfarbstoffen färbt bzw. bedruckt.
- 40 38. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als textiles Substrat ein Nähgarn auswählt.
39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Nähgarn aus Aramidfasern und/oder Polyalkylenfasern, insbesondere Polypropylenfasern, kreuzspulartig aufwickelt, anschließend den Initiator gleichmäßig am Nähgarn ad- bzw. absorbiert, die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung durchführt und hiernach das Nähgarn mit einem ionischen Farbstoff färbt.
- 45 40. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Niedertemperatur-Plasmabehandlung bzw. Corona-Behandlung des Nähgarns durch eine Behandlungseinrichtung, die eine Temperatur von mindestens 100 °C aufweist, durchführt.

50 Claims

1. A method for the modification of the properties of a textile substrate according to which an initiator decomposing into radicals and/or ions by a physical treatment is applied to the textile substrate and the physical treatment is carried out, characterized in that a heap of textile substrate or a wound package is manufactured from the textile substrate, that the heap of textile substrate, respectively the wound package is superfused by a gaseous initiator or a solution, dispersion or emulsion of the initiator and that simultaneously and/or thereafter the physical treatment is carried out, and that the radicals and/or ions hereby generated are brought into reaction with the textile substrate itself, with a substance applied hereon and/or with a gas surrounding the textile substrate.

2. The method according to claim 1, characterized in that the textile substrate is brought into reaction with at least one reactive gas surrounding the textile substrate, the reactive gas being preferably O₂, N₂O, O₃, CO₂, NH₃, SO₂, SiCl₄, CCl₄, CF₃Cl, CF₄, CO, hexamethyldisiloxane and/or H₂, or that the textile substrate is brought into contact with an inert gas, preferably with at least one noble gas and/or with nitrogen and/or with a mixture of the above mentioned gases.
5
3. The method according to claim 1 or 2, characterized in that at least one radically and/or ionically oligomerizable, respectively radically and/or ionically polymerizable substance is applied onto the textile substrate.
- 10 4. The method according to claim 3, characterized in that a substance is applied that comprises oligomerizable and/or polymerizable hydrocarbons, hydrocarbon copolymers, hydrocarbon oligomers, mixed hydrocarbon oligomers, mixed hydrocarbon polymers and/or derivatives thereof.
- 15 5. The method according to claim 3 or 4, characterized in that such a substance is selected that comprises oligomerizable and/or polymerizable compounds of the acrylic acid, acrylic acid cooligomers, acrylic acid copolymers, mixed acrylic acid oligomers, mixed acrylic acid copolymers and/or salts and/or derivatives thereof.
- 20 6. The method according to one of the claims 3 to 5, characterized in that a substance is selected that comprises of oligomerizable and/or polymerizable compounds of styrene, its derivatives, styrene cooligomers, styrene copolymers, mixed styrene cooligomers, mixed styrene copolymers and/or salts and/or derivatives thereof.
- 25 7. The method according to one of the preceding claims, characterized in that an initiator is selected which is on the basis of a persulphate, preferably a potassium persulphate and/or an ammonium persulphate, a peroxide, preferably dibenzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, di-tert.-butyl peroxide, cyclohexylsulphonylacetyl peroxide, an azo compound, preferably azodiisobutyric acid dinitrile, and/or an initiator which is on the basis of benzopinacol, diisopropyl percarbonate and/or tert.-butyl peroctoate.
- 30 8. The method according to one of the preceding claims, characterized in that a redox system, preferably potassium persulphate/sodium hyposulphite, hydrogen peroxide/iron-II-sulphate, cumene hydroperoxide/polyamine and/or benzoyl peroxide/N-dimethylaniline, is used as an initiator.
9. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the textile substrate is swelled by applying a swelling agent before and/or during the application of the initiator.
- 35 10. The method according to one of the preceding claims, characterized in that a thermal treatment, a light irradiation, an α-, β-, γ-irradiation and/or an electrical treatment is selected as a physical treatment.
11. The method according to claim 10, characterized in that a low temperature plasma treatment is carried out as a physical treatment.
40
12. The method according to claim 11, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a pressure between 5 Pa and 500 Pa.
13. The method according to claim 11 or 12, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a pressure between 20 Pa and 300 Pa, preferably between 70 Pa and 200 Pa.
45
14. The method according to one of the claims 11 to 13, characterized in that during the low temperature plasma treatment the pressure is set between around 5 Pa and around 120 Pa, preferably between around 20 Pa and around 120 Pa, during a first treatment period and that during a following second treatment period the pressure is set between around 80 Pa and around 250 Pa, preferably between around 100 Pa and around 200 Pa.
50
15. The method according to claim 14, characterized in that the first treatment period follows immediately after the second treatment period.
- 55 16. The method according to one of the claims 14 or 15, characterized in that the first and the second treatment period are repeated several times and one after the other.
17. The method according to one of the claims 14 to 16, characterized in that between the first and the second treatment

period and between the second and the first treatment period the pressure is continuously increased, respectively decreased.

- 5 18. The method according to one of the claims 14 to 17, characterized in that a period of between 10 seconds and 160 seconds, preferably between 20 seconds and 60 seconds, is correspondingly selected for the first and the second treatment period.
- 10 19. The method according to one of the claims 12 to 18, characterized in that at the beginning of the low temperature plasma treatment a pressure being lower than the pressure during the low temperature plasma treatment is set and that thereafter a gas, preferably a reactive gas and/or an inert gas, is added until the required treatment pressure is achieved.
- 15 20. The method according to one of the claims 11 to 19, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a frequency of between 1 MHz and 20 MHz, preferably of 13,56 MHz.
- 20 21. The method according to one of the claims 11 to 19, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a frequency of 27,12 MHz, 40,68 MHz and/or 81,36 MHz.
- 25 22. The method according to one of the claims 11 to 21, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a power of between 200 W and 600 W.
- 30 23. The method according to one of the claims 11 to 22, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at power density of between 2 W/dm³ and 25 W/dm³, preferably between 8 W/dm³ and 14 W/dm³.
- 35 24. The method according to one of the claims 11 to 19, characterized in that the low temperature plasma treatment is carried out at a frequency of 2,45 GHz, at a pressure of between 10⁻¹ up to 1.000 Pa, preferably between 70 Pa and 120 Pa, and at a power density of between 0,1 W/dm³ and 5 W/dm³, preferably between 1,5 W/dm³ and 3 W/dm³.
- 40 25. The method according to claim 10, characterized in that a corona treatment is carried out as physical treatment.
- 45 26. The method according to claim 25, characterized in that the corona treatment is carried out at a pressure of between 86,659 x 10³ Pa and 133,32 x 10³ Pa, preferably at a pressure between 33,325 x 10³ Pa and 113,324 x 10³ Pa.
- 50 27. The method according to claim 26, characterized in that during the corona treatment a pressure of between 86,659 x 10³ Pa and 99,99 x 10³ Pa is set during a first treatment period and that a pressure of between 99,99 x 10³ Pa and 113,324 x 10³ Pa is set during a second treatment period.
- 55 28. The method according to claim 27, characterized in that the first treatment period follows immediately after the second treatment period.
- 60 29. The method according to claim 27 or 28, characterized in that the first and the second treatment period are alternately repeated several times.
- 65 30. The method according to one of the claims 27 to 29, characterized in that between the first and the second treatment period and between the second and the first treatment period the pressure is continuously increased, respectively decreased.
- 70 31. The method according to one of the claims 27 to 30, characterized in that a period of between 10 seconds and 160 seconds, preferably between 20 seconds and 60 seconds, is correspondingly selected for the first and the second treatment period.
- 75 32. The method according to one of the claims 27 to 31, characterized in that before the corona treatment a pressure being lower than the pressure during the corona treatment is set and that thereafter a gas is added until the required treatment pressure is achieved.
- 80 33. The method according to claim 32, characterized in that a pressure of between 1.000 Pa and 10.000 Pa is set before the corona treatment.

34. The method according to one of the claims 10 to 33, characterized in that the low temperature plasma treatment respectively the corona treatment is carried out within a period of between 2 minutes and 30 minutes.
- 5 35. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the textile substrate is wound up on a perforated tube, preferably on a perforated metal tube.
- 10 36. The method according to one of the preceding claims, characterized in that the heap of the textile substrate respectively the wound package of the textile substrate is superfused alternately from the outside to the inside and from the inside to the outside by a reactive gas and/or an inert gas.
- 15 37. The method according to one of the claims 10 to 36, characterized in that during or after the low temperature plasma treatment respectively the corona treatment the wound package is superfused by gaseous oxygen, carbon dioxide, sulphur dioxide and/or ammonia and thereafter by water, and that the material treated this way is dyed respectively printed with acid dyestuffs, basic dyestuffs or reactive dyestuffs.
- 20 38. The method according to one of the preceding claims, characterized in that a sewing thread is selected as a textile substrate.
39. The method according to claim 38, characterized in that a sewing thread consisting of aramid fibres and/or polyalkylene fibres, preferably polypropylene fibres, is cross wound, that thereafter the initiator is evenly adsorbed respectively absorbed at the sewing thread, that the low temperature plasma treatment respectively the corona treatment is carried out and that thereafter the sewing thread is dyed with an ionic dyestuff.

25 **Revendications**

1. Procédé en vue de la modification des propriétés d'un support textile, dans lequel on applique sur le support textile un initiateur qui se décompose en radicaux et/ou en ions par un traitement physique, et on effectue le traitement physique, caractérisé en ce que l'on réalise à partir du support textile un écheveau ou un corps bobiné, en ce que l'on fait traverser l'écheveau ou le corps bobiné par un initiateur gazeux ou une solution, une dispersion ou une émulsion de l'initiateur, et en ce que simultanément et/ou ensuite on effectue le traitement physique, et en ce que l'on met en réaction les radicaux et/ou ions apparaissant à cette occasion avec le support textile lui-même, une substance appliquée sur celui-ci et/ou avec un gaz entourant le support textile.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir le support textile avec au moins un gaz réactif entourant le support textile, de préférence O₂, N₂O, O₃, CO₂, NH₃, SO₂, SiCl₄, CCl₄, CF₃Cl, CF₄, CO, hexaméthyldisiloxane et/ou H₂, ou en ce que l'on met le support textile en réaction avec un gaz inerte, de préférence au moins un gaz rare et/ou l'azote, et/ou un mélange des gaz mentionnés ci-dessus.
- 40 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on applique comme substance sur le support textile au moins une substance oligomérisable par radicaux et/ou ioniquement ou une substance polymérisable par radicaux et/ou ioniquement.
- 45 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on applique une substance qui contient des hydrocarbures oligomérisables et/ou polymérisables, des copolymérisats d'hydrocarbure, des oligomérisats d'hydrocarbure, des mélanges d'oligomérisats d'hydrocarbure, des mélanges de polymérisats d'hydrocarbures et/ou des dérivés de ceux-ci.
- 50 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que l'on choisit une substance qui contient des composés oligomérisables et/ou polymérisables de l'acide acrylique, des cooligomérisats d'acide acrylique, de copolymérisats d'acide acrylique, des mélanges d'oligomérisats d'acide acrylique, des mélanges de polymérisats d'acide acrylique et/ou des sels et/ou des dérivés de ceux-ci.
- 55 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'on choisit une substance qui contient des composés oligomérisables et/ou polymérisables du styrène de ses dérivés, des cooligomérisats de styrène, des copolymérisats de styrène, des mélanges d'oligomérisats de styrène, des mélanges de polymérisats de styrène et/ou des sels et/ou des dérivés de ceux-ci.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on choisit un initiateur à base d'un persulfate, en particulier de persulfate de potassium et/ou de persulfate d'ammonium, d'un peroxyde, en particulier d'un peroxyde de dibenzoyle, d'un hydroperoxyde de cumène, d'un peroxyde de cyclohexanone, d'un peroxyde de di-tert-butyle, d'un peroxyde de cyclohexylsulfonylacétyl, d'un composé azo, en particulier d'un azodi(acide isobutyrique)dinitrile et/ou un initiateur à base de benzopinacol, de percarbonate de diisopropyle et/ou d'un peroxyate de tert-butyle.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise comme initiateur un système Redox, en particulier du persulfate de potassium/hyposulfite de sodium, du peroxyde d'hydrogène/sulfate de fer II, de l'hydroperoxyde de cumène/polyamine et/ou du peroxyde de benzoyle/N-diméthylaniline.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait gonfler le support textile avant et/ou pendant l'application de l'initiateur, par application d'un agent de gonflement.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on choisit comme traitement physique un traitement thermique, une irradiation par la lumière, une irradiation α , β , γ et/ou un traitement dans un champ électrique.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on effectue comme traitement physique un traitement au plasma à basse température.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une pression située entre 5 Pa et 500 Pa.
13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une pression située entre 20 Pa et 300 Pa, de préférence entre 70 Pa et 200 Pa.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que dans le procédé au plasma à basse température, on établit pendant une première période de traitement une pression située entre environ 5 Pa et environ 120 Pa, de préférence entre environ 20 Pa et environ 120 Pa, et que pendant la seconde période de traitement qui suit la première, on établit une pression située entre environ 80 Pa et environ 250 Pa, de préférence entre environ 100 Pa et environ 200 Pa.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la première période de traitement est immédiatement suivie par la seconde période de traitement.
16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que l'on répète plusieurs fois de manière alternée la première et la seconde période de traitement.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que lors du passage de la première période de traitement à la seconde période de traitement et lors du passage de la seconde période de traitement à la première période de traitement, la pression est augmentée ou diminuée de manière continue.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'on choisit pour la première et la seconde période de traitement chaque fois une durée située entre 10 secondes et 160 secondes, de préférence entre 20 secondes et 60 secondes.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce qu'au début du traitement au plasma à basse température, on établit une pression qui est plus faible que la pression régnant pendant le traitement au plasma à basse température, et en ce que l'on introduit ensuite un gaz, en particulier un gaz réactif et/ou un gaz inerte, jusqu'à obtention de la pression nécessaire pour le traitement.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une fréquence valant entre 1 MHz et 20 MHz, de préférence à 13,56 MHz.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une fréquence de 27,12, de 40,68 et/ou de 81,36 MHz.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une puissance située entre 200 W et 600 W.
- 5 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 22, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une densité de puissance située entre 2 W/dm³ et 25 W/dm³, de préférence entre 8 W/dm³ et 14 W/dm³.
- 10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température à une fréquence de 2,45 GHz, à une pression située entre 10¹ et 1000 Pa, de préférence entre 70 Pa et 120 Pa, et à une densité de puissance située entre 0,1 W/dm³ et 5 W/dm³, de préférence entre 1,5 W/dm³ et 3 W/dm³.
- 15 25. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on effectue comme traitement physique un traitement par effet corona.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement par effet corona à une pression située entre 86,659 x 10³ Pa et 133,32 x 10³ Pa, de préférence à une pression située entre 33,325 x 10³ Pa et 113,324 x 10³ Pa.
- 20 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que dans le traitement par effet corona, on établit pendant une première période de traitement une pression située entre 86,659 x 10³ Pa et 99,99 x 10³ Pa, et pendant une seconde période de traitement, une pression située entre 99,99 x 10³ Pa et 113,324 x 10³ Pa.
- 25 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que la première période de traitement est suivie immédiatement par la seconde période de traitement.
29. Procédé selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que l'on répète plusieurs fois de manière alternée la première et la seconde période de traitement.
- 30 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisé en ce que lors du passage de la première période de traitement à la seconde période de traitement et lors du passage de la seconde période de traitement à la première période de traitement, on augmente ou diminue la pression de manière continue.
- 35 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que pour la première et la seconde période de traitement, on choisit chaque fois une durée située entre 10 secondes et 160 secondes, de préférence entre 20 secondes et 60 secondes.
32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, caractérisé en ce qu'avant le début du traitement par effet corona, on établit une pression qui est inférieure à la pression régnant pendant le traitement par effet corona, et ce qu'ensuite on amène un gaz jusqu'à obtention de la pression nécessaire pour le traitement.
- 40 33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce qu'avant le traitement par effet corona, on établit une pression située entre 1000 Pa et 10000 Pa.
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 33, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement au plasma à basse température ou le traitement par effet corona pendant entre deux minutes et trente minutes.
- 45 35. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on enroule le support textile sur un manchon perforé, de préférence un manchon métallique perforé.
36. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on fait traverser l'écheveau ou le corps bobiné alternativement de l'extérieur vers l'intérieur et de l'intérieur vers l'extérieur, par un gaz réactif et/ou un gaz inerte.
- 50 37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 36, caractérisé en ce que lors et/ou après le traitement au plasma à basse température ou le traitement par effet corona, on fait traverser le corps bobiné par de l'azote gazeux, du dioxyde de carbone, du dioxyde de soufre et/ou de l'ammoniac et ensuite par de l'eau, et en ce que l'on teint ou imprime le matériau ainsi traité avec des colorants acides, des colorants basiques ou des colorants

réactifs.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on choisit comme support textile un fil à coudre.

5

39. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que l'on enroule en forme de bobine croisée un fil à coudre constitué de fibres d'aramide et/ou de fibres de polyalkylène, en particulier de fibres de polypropylène, qu'ensuite on fait adsorber ou absorber l'initiateur de manière régulière sur le fil à coudre, que l'on effectue le traitement au plasma ou le traitement par effet corona à basse température, et que l'on teint ensuite le fil à coudre avec un colorant ionique.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

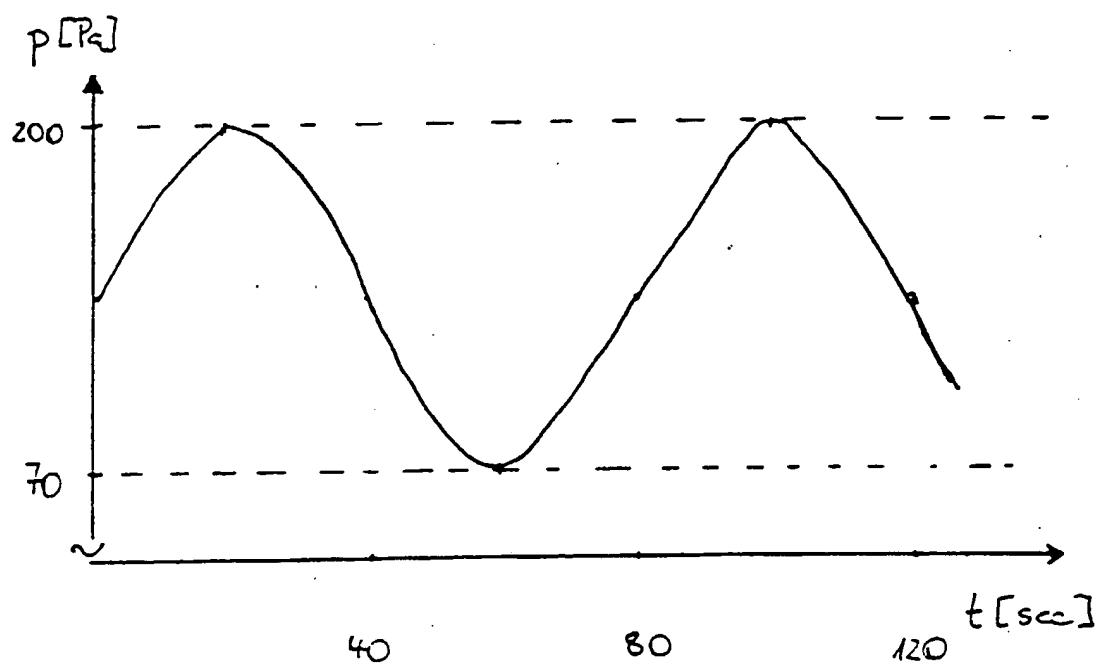


Abb. 1